Die Synthese von halogenfreien 4-Methylchinolinen und ihre Verwendung zur Synthese von Chinocyaninen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
zu Erlangen

vorgelegt von

Wachtang Wladimir Otchmesuri

aus Tschiaturi (Georgien)

Tag der mündlichen Prüfung 8. März 1930.

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1930.

Dekan: Univ.-Prof. Dr. Pummerer.
Referent: Univ.-Prof. Dr. G. Scheibe.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Zusammenfassung.

1. In vorliegender Arbeit wurde ein Verfahren zur Darstellung von Lepidin und seinen Homologen ausgearbeitet.

2. Es wurden die Anlagerungsprodukte von dargestellten Lepidinen mit Jodmethyl, Jodäthyl und Dimethylsulfat hergestellt.

3. Die erhaltenen Lepidine wurden mit folgenden Komponenten zur Reaktion gebracht:

a) β-Naphtolepidinjodmethylat mit γ-Chlorchinolinjodmethylat.

b) α-Naphtolepidinjodmethylat mit γ-Chlorchinolinjodmethylat.

c) β-Naphtolepidinjodmethylat mit p-Dimethylaminobenzaldehyd.

d) α-Naphtolepidinjodmethylat mit p-Dimethylaminobenzaldehyd.

e) Lepidinjodmethylat mit p-Dimethylaminobenzaldehyd

4. Aus Lepidinjodäthylat und Orthoameisensäureäthylester in Essigsäureanhydridlösung wurde Neocyaninjodäthylat dargestellt. Dieselbe Reaktion wurde auch mit β-Naphtolepidinjodäthylat versucht.

5. Ferner wurde aus γ-Chlorchinaldinchlormethylat ein Dichinolylmethan-Farbstoff dargestellt. An das γ-Chlorchinaldindimethylsulfatanlagerungsprodukt wurde Benzaldehyd angelagert, wobei, je nach der Temperatur, zwei verschiedene Körper erhalten wurden.

6. Zum Schlusse wurde versucht aus γ-Oxychinaldin mit Ammoniumbisulfitlösung γ-Aminochinaldin darzustellen, wobei aber nur eine geringe Ausbeute erhalten wurde.

4. Knorr destillierte das α-Oxylepidin mit Zinkstaub und erhielt Lepidin.

5. Beyer synthetisierte Lepidin analog der Chinaldin-Synthese von Döbner und von Müller aus Methylal, Aceton, Anilin und HCl.

6. L. A. Mikeska hat die Beyer'sche Methode etwas geändert. Er nahm statt Methylal Formaldehyd. Aus 300 g Aceton, 300 g Formaldehyd, 300 g Anilin und HCl erhielt er 20 g Lepidin.

7. Tschitschibabin hat beim Überleiten von Acethylen- und Anilindampf oder Acetaldehyd- und Anilindampf über Al_2O_3-Katalysator bei hoher Temperatur neben anderen Basen Lepidin erhalten.

Alle oben angegebenen Methoden zur Herstellung von Lepidin ergaben kein befriedigendes Resultat. Entweder war die Ausbeute zu klein und das erhaltene Lepidin nicht rein genug, oder die Ausgangsmaterialien zu teuer. Das erklärt den hohen Preis des Lepidins. Ferner war eine Reihe von Homologen bisher kaum zugänglich.

Bei der Darstellung von Lepidinen ging ich von den halogenierten Produkten der betreffenden Lepidine aus. Die Abspaltung von Halogenen geschah mit Wasserstoff auf katalytischem Wege mit einprozentigem palladinierten Calciumkarbonat[1]). Der Vorteil dieser Methode gegen die eben genannten ist der, daß man bessere Ausbeute und reinere Produkte bekommt. Wenn man in Betracht zieht, daß man verwendetes Palladium zurückgewinnen kann, so ist diese Methode im Vergleich zu anderen sehr billig.

Bei einfachem Lepidin (4-Methylchinolin) ging ich von Acetessiganilid[2]) aus, welches ich in 2-Oxy-Lepidin umwandelte[3]), und davon 2-Chlorlepidin herstellte[4]). Zur Abspaltung von Halogenen habe ich mit dem gleichen Mengenverhältnis gearbeitet wie M. Staritz[1]), nur nahm ich als Wasserstoffliefe-

1) M. Staritz, Diss. Erlangen 1919.

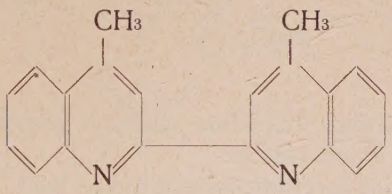
2) H. Pfeiffer, Journ. f. pr. Chem. 114, S. 56.

3) Knorr, A. 236, S. 83.

4) Knorr, A. 236, S. 97.

rant statt Hydrazinhydrat molekularen Wasserstoff. In einem Schüttelgefäß befand sich die alkoholische Lösung von 2-Chlorlepidin, Pd-$CaCO_3$-Katalysator, alkoholische KOH und unter Schütteln wurde Wasserstoff eingeleitet. Im Anfang (0,5—1 Stunde) wurde kein Wasserstoff absorbiert. Sobald aber die Wasserstoffaufnahme einsetzte, endete der Vorgang in einer Viertelstunde. Um die Trägheit der Reaktion zu überwinden wurde anfangs ein Tropfen Hydrazinhydrat zugegeben, wonach die Absorption von Wasserstoff sofort erfolgte und in 15—20 Minuten beendet war.

Aus der vom Katalysator abfiltrierten Lösung schied sich ein weißer Niederschlag in sehr geringer Menge ab, dessen Schmelzpunkt bei 292—294° liegt. Wahrscheinlich handelt es sich um Dilepidyl.



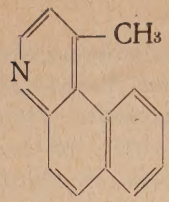
Nach der Reinigung erhielt ich das Lepidin in guter Ausbeute (86%).

Bei der Darstellung von β-Naphtolepidin kondensierte ich β-Naphtylamin mit Acetessigester zwischen 150—180° und das Kondensat behandelte ich mit konzentrierter Salzsäure[5]). Das erhaltene β-Naphto-2-Oxylepidin, (L. Knorr[5]), bezeichnete diesen Körper irrtümlicherweise als β-Naphto-γ-oxychinaldin), wurde mit PCl_5 bei Gegenwart von Tetrachloräthan als Lösungsmittel chloriert[6]). Von dem erhaltenen β-Naphto-2-chlorlepidin wurde Chlor katalytisch mit Pd-$CaCO_3$ Katalysator abgespalten und es resultierte β-Naphtolepidin in quantitativer Ausbeute.

---

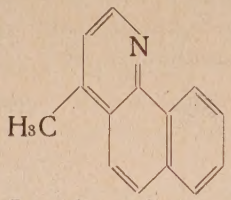
5) L. Knorr, B. XVII, S. 543.

6) Journ. Chem. Soc. London 1926, S. 2247—60.



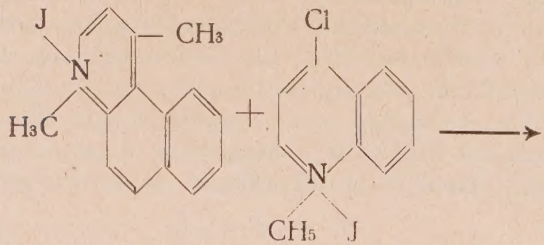
β-Naphtolepidin wurde auch von L. Knorr[5]) durch Zinkstaubdestillation von β-Naphto-2-oxylepidin dargestellt und er gibt als Schmelzpunkt 91—92° an. Scheinbar war die Substanz von Knorr nicht genügend rein gewesen, weil das von mir dargestellte β-Naphtolepidin bei 101° schmilzt.

Das noch nicht bekannte α-Naphtolepidin stellte ich nach derselben Methode aus α-Naphto-2-Chlorlepidin[7]) mit $PdCaCO_3$-Katalysator bei 96%iger Ausbeute dar.



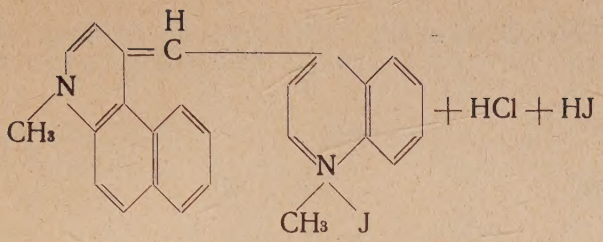
Die genannten Lepidine dienten zur Herstellung von einigen Farbstoffen.

Aus β-Naphtolepidinjodmethylat und γ-Chlorchinolinjodmethylat[8]) in wässriger-alkoholischer Lösung entsteht beim Zusatz von Ammoniak unter Austritt von HCl und HJ-Abspaltung ein Farbstoff, der in Nadeln kristallisiert, grünen Oberflächenglanz besitzt, in Äthylalkohol mit blauer Farbe löslich ist, im Handspektroskop gelb absorbiert und der folgender Formel entspricht:

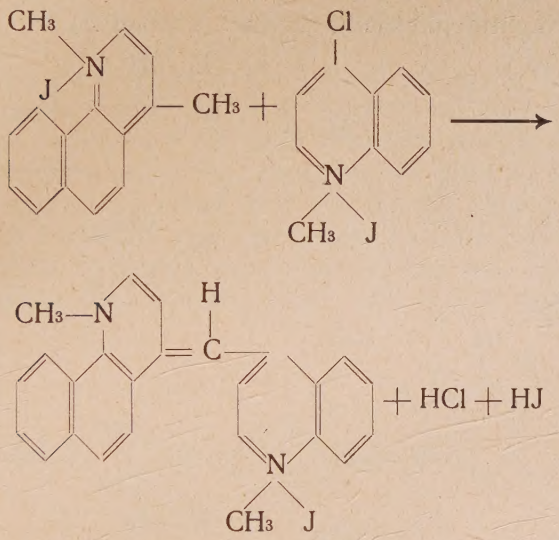


7) Journ. Chem. Soc. London 1926, S. 2247—60.

8) W. J. Künneth, Diss. Erlangen 1928.



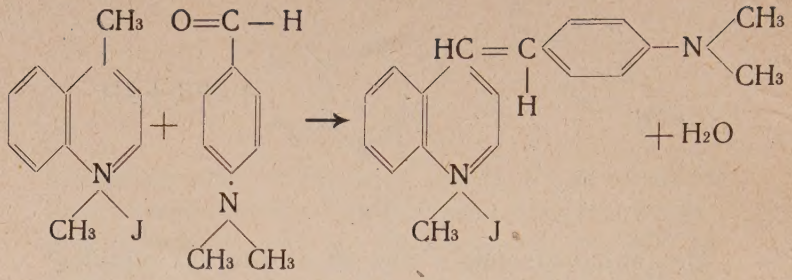
Der entsprechende Farbstoff wurde auf dieselbe Art und Weise aus α-Naphtolepidinjodmethylat und γ-Chlorchinolinjodmethylat hergestellt.



Er zeigte ebenfalls grünen Oberflächenglanz und löste sich in Äthylalkohol mit blauer Farbe.

Weiter wurden die drei Lepidine mit p-Dimethylaminobenzaldehyd kondensiert.

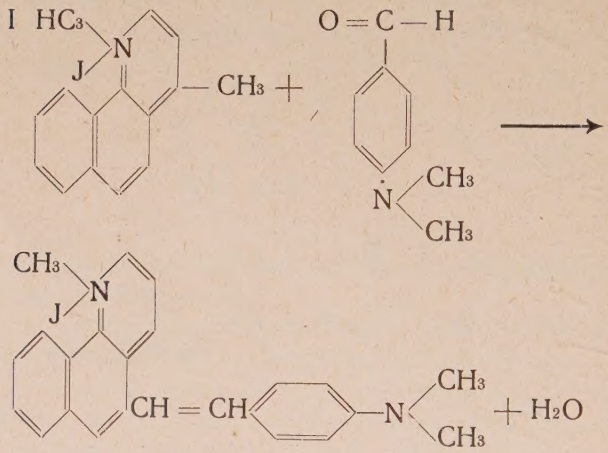
Lepidinjodmethylat und p-Dimethylaminobenzaldehyd in alkoholischer Lösung ergaben bei Gegenwart von ein paar Tropfen Piperidin als wasserentziehender Katalysator einen in der alkoholischen Lösung blauvioletten Farbstoff folgender Zusammensetzung:

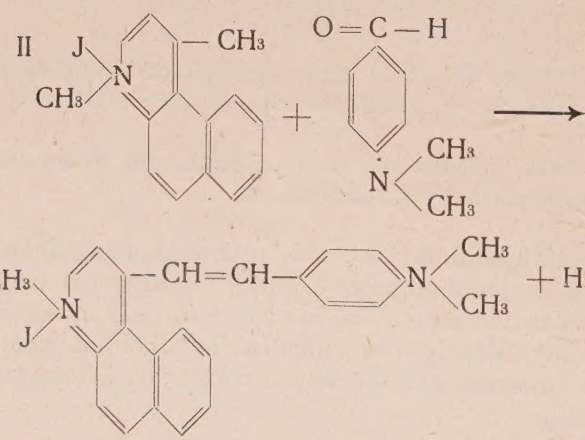


Genau so verhalten sich:

α-Naphtolepidinjodmethylat (Formel I);

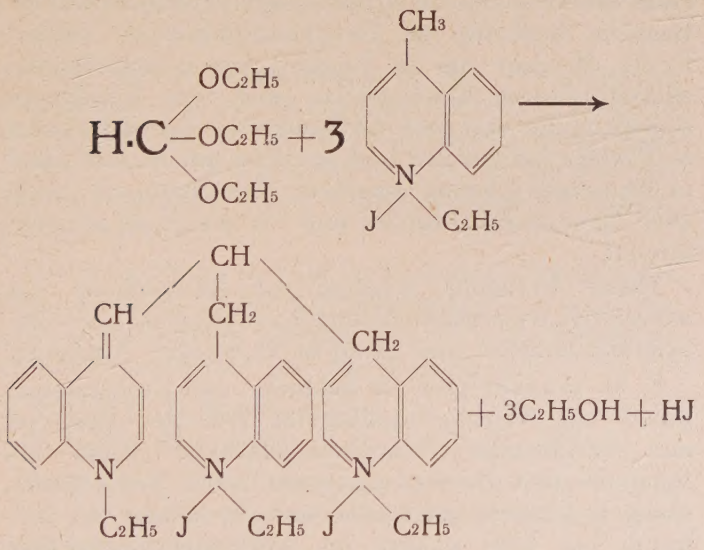
β-Naphtolepidinjodmethylat (Formel II).





Ersteres ist in der alkoholischen Lösung dunkelrotviolett, das zweite hat dieselbe Farbe, nur etwas heller.

J. Fleischmann[9]) versuchte ein Pinacyanol aus Lepidinjodäthylat darzustellen. Er arbeitete nach der Methode von W. König[10]), der das entsprechende Pinacyanol aus Chinaldinjodäthylat dargestellt hat. J. Fleischmann hat schon einen Farbstoff erhalten, der in hellen, bronceglänzenden Nadeln kristallisierte, aber er hat weder einen Schmelzpunkt angegeben noch die Substanz analysiert. Ich habe den gleichen Versuch gemacht und erhielt ebenfalls den bronceglänzenden Farbstoff. Ich arbeitete mit einer Lösung von Lepidinjodäthylat in Essigsäureanhydrid, die zum schwachen Sieden gebracht wurde und der Orthoameisensäureäthylester zugetropft wurde. Die Lösung wurde grün bis grünblau und schied schon in der Hitze den bronceglänzenden Farbstoff aus. Der einige Male mit Alkohol digerierte Farbstoff wurde im Soxhlet mit Alkohol extrahiert. Die Analyse zeigte, daß 3 Mol Lepidin-



9) Diss. 1924 Erlangen.

10) B. 1922 III S. 3293.

jodäthylat mit 1 Mol Orthoameisensäureäthylester unter Abspaltung von 3 Mol Alkohol und 1 Mol Jodwasserstoffsäure reagierten.

Inzwischen ist eine Arbeit von F. M. Hamer[11]) veröffentlicht worden. F. M. Hamer hat denselben Farbstoff hergestellt, nur hat er statt Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel Pyridin genommen. F. M. Hamer erhielt zwei Körper, die durch Digerieren mit Alkohol getrennt wurden. Einer der Farbstoffe war ein Kondensationsprodukt von 2 Mol Lepidinjodäthylat mit 1 Mol Orthoameisensäureäthylester, also 1,1' Diäthyl 4,4' carbocyaninjodid (Kryptocyaninjodäthylat) und der zweite ein Kondensationsprodukt von 3 Mol Lepidinjodäthylat mit 1 Mol Orthoameisensäureäthylester, das Neocyaninjodäthylat. Beim Kryptocyaninjodäthylat erhielt er eine 42%ige und beim Neocyaninjodäthylat eine 17%ige Ausbeute. F. M. Hamer gibt an, daß die Ausbeute an Neocyaninjodäthylat umso größer war, je weniger Base (Pyridin) als Lösungsmittel angewandt wurde, während bei Gegenwart von viel Pyridin die Ausbeute an Kryptocyaninjodäthylat wuchs. Bessere Ausbeute an Neocyaninjodäthylat erhielt F. M. Hamer als er Lepidin mit p-Toluolsulfosäureäthylester kondensierte und das Kondensationsprodukt erst mit Orthoameisensäureäthylester in Pyridin behandelte und nachher mit Kaliumjodid in wässriger Lösung umsetzte. Die Ausbeute ergab 26% Neocyaninjodäthylat und 7% Kryptocyaninjodäthylat.

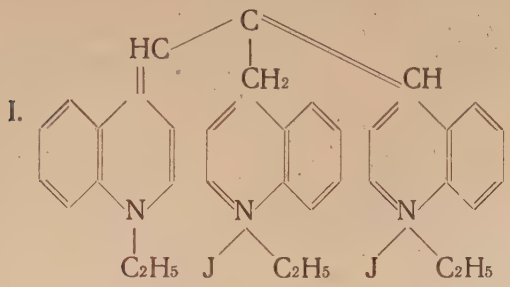
Meine Versuche ergaben bei Anwendung von sauren Lösungsmitteln (Essigsäureanhydrid) nur Neocyaninjodäthylat und zwar in 42,5%iger Ausbeute.

F. M. Hamer gibt als Schmelz- und Zersetzungspunkt von Neocyaninjodäthylat 284° an. Das von mir dargestellte Neocyaninjodäthylat zeigt als Schmelz- und Zersetzungspunkt 280°. Trotz mehrmaligen Umkristallisierens und Trocknen im Vakuum bei 130° konnte ich 284° nicht erreichen.

11) Journ. Chem. Soc. 1927, S. 2796—2804 und 1928, S. 1472.

Selbst wenn die Substanz in Dunkelexsikkator steht, sinkt der Schmelzpunkt zusehends.

F. M. Hamer hält auf Grund des Absorptionsspektrums und der sensibilisierenden Wirkung, untersucht von O. F. Bloch[12]), für Neocyaninjodäthylat folgende Formel I für wahrscheinlich:



Nach seiner Vermutung geht das Neocyaninjodäthylat aus dem 1,1' Diäthyl 4,4' Carboxycyaninjodid (Formel II) durch Substitution eines Wasserstoffatoms der Dreikohlenstoffkette durch die Lepidinjodäthylatgruppe hervor und nachträgliche Abspaltung von H_2.

Die Abspaltung von H_2 ist in anderen Fällen auch bekannt wie z. B. bei der Darstellung von Isocyanin aus alkoholischer Lösung von Chinolinjodäthylat, Chinaldinjodäthylat und Natriumäthylat.

$$C_9H_6N(C_2H_5J)\cdot CH_3 + C_9H_7N(C_2H_5J) =$$
$$C_9H_6N(C_2H_5)\quad CH - C_9H_6N(C_2H_5J) + HJ + H_2$$

Sowie bei der Darstellung von Pinacyanol aus alkoholischer Lösung von Chinaldinjodäthylat, Formaldehyd und Alkali.

---

12) Zentr. Bl. 1928 IIa S. 896.

$$2\,C_9H_6N(C_2H_5J)\cdot CH_3 + CH_2O =$$
$$C_9H_6N(C_2H_5) = CH - CH = CH - C_9H_6N(C_2H_5J) + H_2O + HJ + H_2.$$

Merkwürdigerweise konnte ich mit Lepidinjodmethylat das entsprechende Neocyaninjodmethylat nicht erhalten. Ich bekam nach Behandeln von Lepidinjodmethylat in Essigsäureanhydridlösung mit Orthoameisensäureäthylester eine tiefblau gefärbte Lösung, die nach dem Abdampfen des Lösungsmittels einen blau gefärbten harzigen Rückstand hinterließ, der in Alkohol leicht löslich war, aber nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Auch F. M. Hamer konnte Neocyaninjodmethylat auf direktem Wege nicht erhalten. Er bekam bloß Kryptocyaninjodmethylat. Erst durch Anlagerung von p-Toluolsulfosäuremethylester an Lepidin, Behandeln des Anlagerungsprodukts in Pyridin mit Orthoameisensäureäthylester und Umsetzung des resultierenden Sulfonats mit Natriumbromid konnte er Neocyaninmethylbromid und Kryptocyaninmethylbromid erhalten.

Außerdem hat F. M. Hamer Neocyaninäthylbromid und Kryptocyaninäthylbromid hergestellt.

Ich versuchte aus α-Naphtolepidin und β-Naphtolepidin entsprechende Neocyanine bezw. Kryptocyanine zu erhalten.

Bei α-Naphtolepidin war es leider nicht möglich ein Äthyljodidanlagerungsprodukt zu erhalten. Die Anlagerungsprodukte von Jodmethylat wie auch von Dimethylsulfat an α-Naphtolepidin ergaben das erwünschte Resultat nicht. Ich habe die Reaktion von α-Naphtolepidinjodmethylat bezw. von dem Anlagerungsprodukt des α-Naphtolepidinmethylsulfats mit Orthoameisensäureäthylester in folgenden Lösungsmitteln versucht: Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, Pyridin, Nitrobenzol und Essigsäureanhydrid. In den meisten Fällen wurde eine Spaltung verursacht und ich bekam α-Naphtolepidin. Nur in

Methylalkohol blieb α-Naphtolepidinjodmethylat bzw. α-Naphtolepidinmethylsulfatanlagerungsprodukt ungespalten und das Lösungsmittel zeigte schwachblaue Färbung. Auch die anderen angewandten Lösungsmittel färbten sich schwachblau.

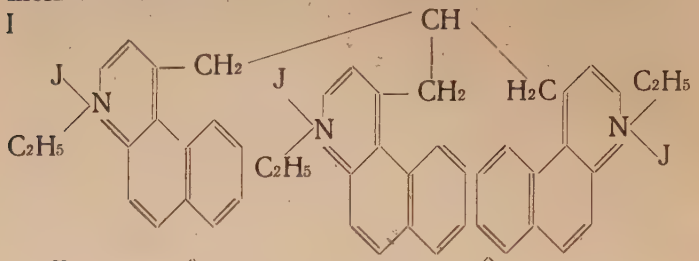
Ebenso zeigten die Anlagerungsprodukte von Jodmethyl und Dimethylsulfat an β-Naphtolepidin keine Neigung mit Orthoameisensäureäthylester zu reagieren. Nur β-Naphtolepidinjodäthylat, welches leicht zu erhalten war, reagierte mit Orthoameisensäureäthylester und zwar am besten in methylalkoholischer Lösung. Zu dem in Methylalkohol gelösten β-Naphtolepidinjodäthylat wurde Orthoameisensäureäthylester zugetropft und mit Rückflußkühler gekocht. Abgeschiedene Kristalle wurden abfiltriert und erneut Orthoameisensäureäthylester zugegeben. Das wiederholte ich mehrere Tage lang und erhielt eine orangegelbe Substanz mit dem Zersetzungspunkt 299—300°, also viel höher als der des Ausgangsmaterials (β-Naphtolepidinjodäthylat zersetzt sich zwischen 213 und 225°). Dieselbe Reaktion im Bombenrohr bei 90° vorgenommen, ergab einen Körper mit demselben Zersetzungsprodukt. Dagegen erhielt ich bei 110—120° im Bombenrohr eine rotorange Substanz, die sich bei 304—305° zersetzte. Wurde aber der Bombenofen auf 110—120° vorerhitzt und erst dann das Bombenrohr mit der Substanz eingelegt, so resultierte ein Körper, der sich bei 307—308° zersetzte. Bei etwas höherer Temperatur zerfiel das β-Naphtolepidinjodäthylat in seine Bestandteile und das Lösungsmittel färbte sich statt schmutziggrün wie oben dunkelblau. Die erhaltenen Körper mit verschiedenen Zersetzungspunkten zeigten alle äußerst schwere Löslichkeit in sämtlichen Solventien mit Ausnahme von Phenol, sodaß es nicht möglich war sie umzukristallisieren. Sie wurden nur mehrmals mit Alkohol ausgekocht und analysiert[13]).

---

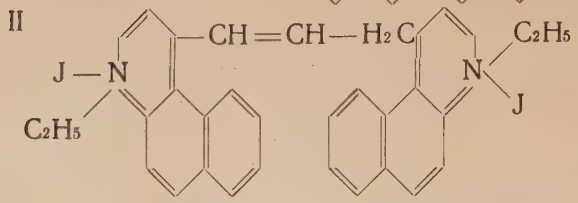
13) Es wurde Mikro-CH-Bestimmung gemacht, ausgeführt von Dr. Rieche, Erlangen.

Nach den Analysenergebnissen kommen 2 Formeln in Betracht:

I



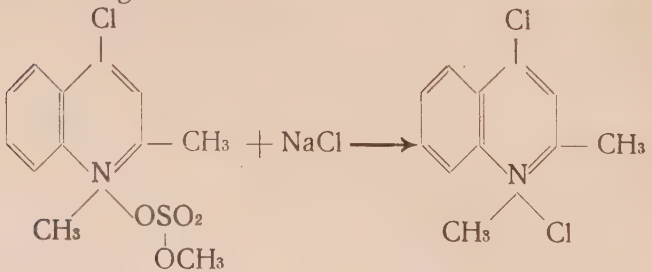
II



Eine Entscheidung auf Grund der Analysenresultate war nicht möglich. Erstens weil die C, H, N und J-Werte der beiden Körper nur unwesentlich differieren, zweitens weil der Körper nicht rein genug war um genaue Analysenresultate zu erhalten. Die Herstellung des Körpers erforderte viel Zeit, die Ausbeute betrug blos 6—7% und so konnte eine Makromolekulargewichtsbestimmung wegen Mangels an Substanz nicht durchgeführt werden. Mikromolekulargewichtsbestimmung wäre mit großer Schwierigkeit verbunden gewesen.

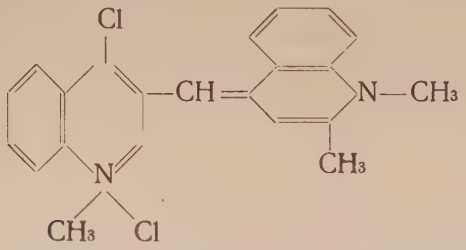
Es wurden auch einige Reaktionen mit γ-Chlorchinaldin[14]) durchgeführt.

An γ-Chlorchinaldin wurde Dimethylsulfat angelagert und das Anlagerungsprodukt mit Natriumchlorid umgesetzt:



14) M. Konrad u. L. Limpach, B. 20, S. 952.

Das entstandene γ-Chlorchinaldinchlormethylat gab in wässriger Lösung mit Ammoniak einen Farbstoff, der blauen Oberflächenglanz zeigte und folgende Strukturformel besaß:

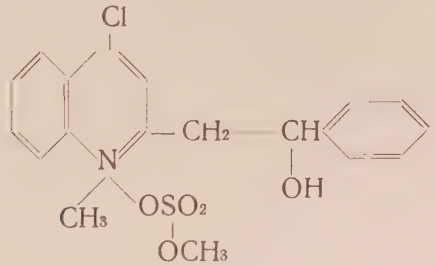


Weiter kondensierte ich das Dimethylsulfatanlagerungsprodukt von γ-Chlorchinaldin mit Benzaldehyd. Hier sind zwei Möglichkeiten vorhanden:

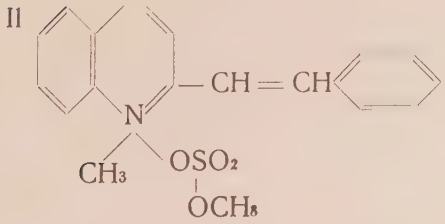
1. Erhitzt man die beiden Komponenten auf 115 bis 120°, so bekommt man ein Produkt (Formel I), das in Alkohol leicht löslich ist und bei 183—186° schmilzt.

2. Wenn man aber die beiden Komponenten auf 140° erhitzt, so tritt ein Mol Wasser aus. Das entstandene Produkt (Formel II) ist in Alkohol unlöslich und schmilzt bei 252—253°. Es läßt sich aus Wasser umkristallisieren, aber wahrscheinlich wird hierbei H_2O an die Doppelbindung angelagert, und deswegen sinkt der Schmelzpunkt; nach längerem Trocknen im Exsikkator oder im Trockenschrank steigt er wieder auf 252—253°.

I



II



Von γ-Oxychinaldin[15]) versuchte ich zu γ-Aminochinaldin zu gelangen. Ich wählte das Verfahren von H. Th. Buchner, welcher mit Ammoniumbisulfitlösung aus β-Naphtol β-Naphtylamin darstellte[16]).

Bei γ-Oxychinaldin verlief die Reaktion nicht so glatt. Nach 20stündigem Erhitzen eines Gemisches von γ-Oxychinaldin, Ammoniumbisulfit und Ammoniak auf 100—120° erhielt ich das Ausgangsmaterial zurück.

Erst bei 150° bekam ich eine 2%ige Ausbeute an γ-Aminochinaldin. Bei weiterem Steigen der Temperatur konnte ich die Ausbeute nicht erhöhen. Bei 220° erhielt ich ein graues Pulver, das sich als ein Gemisch von zwei Körpern erwies. Es gelang durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol die beiden zu trennen. Der Schmelzpunkt des einen Körpers lag bei 95° und der des anderen bei 175—180°, also handelte es sich hier nicht um γ-Aminochinaldin das bei 162—163° schmilzt[17]). Auch hier lag die Ausbeute zwischen 2 und 3%.

15) M. Conrad u. L. Limpach, B. XX S. 947.

16) H. Th. Buchner, Journ. f. pr. Ch. N. 69 (1904) S. 79.

17) Marckwald, A. 279, S. 18.

Praktischer Teil.

Lepidin aus Chlorlepidin.

2 g α-Chlorlepidin in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst (bei einigen Wiederholungen zeigte sich, daß man mehr α-Chlorlepidin für diese Menge Alkohol nehmen kann, z. B. 10 g α-Chlorlepidin und 100 ccm Alkohol) mit 3 g 1% $CaCO_3$-Pd Katalysator und 7 ccm 10% alkoholische KOH-Lösung wurden zusammen in eine Schüttelbirne gebracht und unter Schütteln Wasserstoff eingeleitet. (Die Anordnung der Apparatur ist nach Skita, Wasserstoff wird unter Druck 1,5 m Wassersäule eingeleitet.)

In der ersten halben Stunde wurde nichts aufgenommen, aber nachher in einer Viertelstunde wurden 280 ccm Wasserstoff absorbiert, nach weiteren 2—3 Stunden schütteln wurde nichts mehr absorbiert.

Um die Trägheit des Katalysators zu überwinden wurde am Anfang ein Tropfen Hydrazinhydrat zugegeben, worauf die Absorption von Wasserstoff von Anfang an ging und in 15—20 Minuten beendet wurde. Da auch hier weiter nichts mehr aufgenommen wurde, so wurde die Reaktion unterbrochen.

Die Reaktionsmischung wurde vom Katalysator abfiltriert und mit heißem Alkohol nachgewaschen. Aus dem Filtrat scheidet sich nach längerem Stehen ein weißer Niederschlag aus, der zur Schmelzpunktbestimmung reichte und 292—294° ergab.

Das Filtrat davon wurde mit viel Wasser und Lauge versetzt und ausgeäthert, der ätherische Auszug zur Entfernung des Alkohols ein paar Mal mit alkalischem Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt das Lepidin in 91% Ausbeute.

Zur weiteren Reinigung wurde das Lepidin in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung von der berechneten Menge Pikrinsäure zugegeben. Das ausgeschiedene Lepidinpikrat wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Das Pikrat wurde im Scheidetrichter mit Wasser versetzt, mit Natronlauge das Lepidin frei gemacht und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers bleibt das Lepidin in ganz reinem Zustand zurück. Ausbeute 86%.

β-Naphtolepidin aus β-Naphto-2-Chlorlepidin.

2,5 g β-Naphto-2-Chlorlepidin in 50 ccm Alkohol 7 ccm 10% alkoholischer KOH, 3 g 1% $CaCO_3$-Pd-Katalysator und ein Tropfen Hydrazinhydrat wurden in der Apparatur nach Skita unter Einleiten von Wasserstoff geschüttelt.

In 10—15 Minuten wurde die berechnete Menge vom Wasserstoff absorbiert. Ohne Hydrazinhydrat wird auch hier zuerst 2—3 Stunden nichts absorbiert, aber wenn einmal die Absorption beginnt, dann wird in ca. 15 Minuten alles absorbiert. Nach der Beendigung der Reaktion wurde vom Katalysator abfiltriert und mit heißem Alkohol nachgewaschen. Alkohol wurde zum größten Teil verdampft und der Rückstand mit sehr viel Wasser versetzt. Das β-Naphtolepidin scheidet sich in Form weißer Nadeln aus, das aus Ligroin umkristallisiert wurde.

Schmelzpunkt 101°. Ausbeute 100%. Schmelzpunkt vom Pikrat 230°.

Analyse von N: Einwage 6,3223 mg
0,426 ccm N bei 25° und 739 mm.
Berechnet: 7,25. Gefunden 7,50.

α-Naphtolepidin aus α-Naphto-2-Chlorlepidin.

Man verfährt ebenso wie bei β-Naphtolepidin. Die Ausbeute an α-Naphtolepidin ist 96% der Theorie.

Schmelzpunkt 78—79°.

Analyse N: Einwage 0,1421 g.
9,2 ccm N bei 746 mm und 22°.
Berechnet N = 7,25. Gefunden N = 7,35.

Jodmethylat von β-Naphtolepidin.

1 Mol β-Naphtolepidin wurde mit 1,5—2 Mol Jodmethyl im Reagenzglas eingeschmolzen und auf dem Wasserbade 2 Stunden lang erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol umkristallisiert.

Schmelzpunkt 266—268°.

β-Naphtolepidinjodäthylat.

1 Mol β-Naphtolepidin wurde mit 2—2,5 Mol Jodäthyl im Reagenzglas eingeschmolzen und drei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch aus Methylalkohol umkristallisiert. Zersetzungspunkt 213 bis 225°.

Dimethylsulfatanlagerungsprodukt des β-Naphtolepidins.

1 Mol β-Naphtolepidin wurde im Reagenzglas mit 2 Mol Dimethylsulfat auf dem Wasserbade drei Stunden lang erwärmt, ab und zu ein paar Tropfen von Dimethylsulfat zugegeben. Nach dem Erkalten wurde aus der Lösung mit Äther das Anlagerungsprodukt abgeschieden. Reiben mit Glasstab ist erforderlich um es nicht als schmierige Masse zu erhalten. Nach dem Absaugen und Waschen mit Äther wurde es im Exsikkator getrocknet. Es ist sehr hygroskopisch.

Jodmethylat von α-Naphtolepidin.

1 Mol α-Naphtolepidin wurde mit 1,5—2 Mol Jodmethyl im Reagenzglas eingeschmolzen und auf dem Wasserbade 5 Stunden lang erwärmt. Das entstandene Anlagerungsprodukt wurde aus Methylalkohol umkristallisiert. Aus Äthylalkohol läßt es sich nicht

umkristallisieren, weil es dadurch in seine Komponenten zerfällt.

Schmelzpunkt 197° (unter Zersetzung).

Dimethylsulfatanlagerungsprodukt von α-Naphtolepidin.

Es wurde genau so wie das von β-Naphtolepidin dargestellt. Auch dieses ist sehr hygroskopisch.

β-Naphtolepidinjodmethylat und γ-Chlorchinolinjodmethylat.

Beide Komponenten in molarem Verhältnis in wässrig alkoholischer Lösung mit Ammoniak versetzt (tropfenweise) scheiden einen Farbstoff aus, der sich aus wenig Methylalkohol umkristallisieren läßt. Es sind Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Die Kristalle erweichen und fallen bei 183—185° zusammen, sie schmelzen bei 203—205°. Ausbeute an reiner Substanz 28,4%.

Von dem Produkt wurde das Pikrat analysiert. Natriumpikrat und Farbstoff beide in Alkohol gelöst, wurden heiß zusammengetan. Es schieden sich bronceglänzende Kristalle (Nadeln) aus, die abgesaugt, zuerst mit Alkohol dann mit Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurden. Schmelzpunkt 265—266°.

Analyse von N: Einwage 0,2290 g.

24,4 ccm N bei 746 mm und 20°.

Berechnet N = 12,14%. Gefunden N = 12,28%.

α-Naphtolepidinjodmethylat und γ-Chlorchinolinjodmethylat.

Beide Komponenten im molarem Verhältnis in wässrig alkoholischer Lösung mit Ammoniak versetzt (tropfenweise) schieden einen grün glänzenden Farbstoff aus. Umkristallisiert wurde aus Methylalkohol.

Erweichungspunkt (sinkt zusammen) 90—93° und bläht sich auf bei 110—112°.

Das umkristallisierte Produkt wurde in Alkohol gelöst und die in Alkohol gelöste berechnete Menge Natriumpikrat heiß zugegeben. Das Pikrat schied sich in violetten Kristallen aus, die nach dem Absaugen mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurden. Schmelzpunkt 241—242°.

Analyse von N: Einwage 0,0409 g.

4,4 ccm N bei 742 mm und 19,5°.

Berechnet: N = 12,14%. Gefunden: N = 12,25%.

β-Naphtolepidinjodmethylat und p-Dimethylaminobenzaldehyd.

0,5 g (1 Mol) β-Naphtolepidinjodmethylat wurde in Alkohol heiß gelöst und 0,4 g (ca. 2 Mol) p-Dimethylaminobenzaldehyd zugegeben und schließlich mit ein paar Tropfen von Piperidin versetzt. Die gelbe Lösung färbt sich hellrot und wird nach und nach, schneller beim Kochen, dunkelrot violett. Es wurde eine halbe Stunde lang gekocht und dann erkalten gelassen. Das nach längerem Stehen (1—2 Tage) auskristallisierte Produkt wurde abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 60%.

Es wurde zur Reinigung in Alkohol gelöst und zum Auskristallisieren 2 Tage stehen gelassen.

Analyse von N: Einwage 0,1230 g.

13,6 ccm N bei 731 mm und 21°.

Berechnet: N = 12,34%. Gefunden: N = 12,34%.

α-Naphtolepidinjodmethylat und p-Dimethylaminobenzaldehyd.

Der Vorgang ist genau so wie bei β-Naphtolepidin. Die alkoholische Lösung vom Farbstoff ist etwas dunkler als bei β-Naphtolepidin. Ausbeute 70,5%.

Analyse von N: Einwage 0,1198 g.

13,2 ccm N bei 731 mm und 21°.

Berechnet: N = 12,34%. Gefunden: N = 12,31%.

Lepidinjodmethylat und p-Dimethylaminobenzaldehyd.

Der Vorgang ist auch hier der gleiche, nur daß der Farbstoff gleich in der Hitze ausfällt und die alkoholische Lösung eine blauviolette Farbe hat. Ausbeute 96%.

Analyse von N: Einwage 0,1184 g.

14,3 ccm N bei 731 mm und 20°.

Berechnet: N = 13,54%. Gefunden: N = 13,55%.

Neocyaninjodäthylat.

2 g Lepidinjodäthylat wurden im Claisenkolben in 18 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und zur leicht siedenden Flüssigkeit 2 g Orthoameisensäureäthylester zugetropft. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich bald grün und es schieden sich Kristalle aus. Gegen Schluß wurde die Hälfte des angewandten Lösungsmittels abdestilliert. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurde der Farbstoff ein paar Mal mit je 30—40 ccm Alkohol ausgekocht, und schließlich aus dem Soxhlet mit Alkohol extrahiert. Ausbeute an Rohprodukt 42,5%. Nach Reinigung 41%. Zersetzungspunkt 280°.

Analyse:

0,0982 g Subst. 4,8 ccm N bei 736 mm und 19°.

0,1148 g Subst. 0,0678 g AgJ.

$C_{37}H_{38}N_3J_2$ Berechnet: N = 5,38%. J = 32,5%.

Gefunden: N = 5,53%. J = 31,9%.

β-Naphtolepidinjodäthylat und Orthoameisensäureäthylester.

2 g β-Naphtolepidinjodäthylat, 4 g Orthoameisensäureäthylester und 20 ccm Methylalkohol wurden im Bombenrohr auf 100—120° 5 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die schmutzig grün gefärbte Lösung filtriert und es blieb ein rotorange gefärbter Körper zurück. Wegen schwerer Löslichkeit in sämtlichen Lösungsmitteln konnte er nicht umkristallisiert werden. Er wurde mehrmals mit

Methylalkohol ausgekocht, getrocknet und gewogen. Ausbeute 0,1 g. Zersetzungspunkt 304—305°.

Eine zweite Probe, die in den auf 100—120° vorerhitzten Bombenofen eingelegt wurde, ergab einen gelborange gefärbten Körper, dessen Zersetzungspunkt bei 307—308° lag. Ausbeute war auch hier 0,1 g.

Weitere Erhöhung der Temperatur verursachte Spaltung von β-Naphtolepidinäthylat in seine Bestandteile.

Das 5 Stunden lang bei 90° im Bombenofen erhitzte Gemisch ergab einen gelborange gefärbten Körper, der sich bei 299—300° zersetzte.

1 g β-Naphtolepidinjodäthylat wurde in 100 ccm Methylalkohol gelöst. Zur siedenden Flüssigkeit wurden 0,6 g Orthoameisensäureäthylester zugetropft und unter Rückflußkühler tagelang gekocht. Orthoameisensäureäthylester wurde öfters erneut zugegeben und abgeschiedene Kristalle abfiltriert. Es wurde etwa 20 Tage lang durchgeführt und ein Körper mit 0,06 g Ausbeute erhalten, der sich bei 299—300° zersetzte.

Aus dem vom Körper abfiltrierten Methylalkohol konnte man in allen Fällen durch Zusatz von Äther das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewinnen.

In allen Fällen wurde, mehrmals durch Auskochen mit Methylalkohol gereinigte Substanzen, analysiert.

Analyse: I. Subst. mit 304—305° Schmelzpunkt.
II. Subst. mit 307—308° „

I. 4,048 mg Subst. 8,149 mg CO_2 1,720 mg H_2O.

$C_{49}H_{46}N_3J_3$ Berechnet: C = 55,65%. H = 3,46%.
$C_{33}H_{30}N_2J_2$ Berechnet: C = 55,95%. H = 4,24%.
Gefunden: C = 54,90%. H = 4,75%.

II. 4,638 mg Subst. 9,099 mg CO_2 2,885 mg H_2O.

$C_{49}H_{46}N_3J_3$ Berechnet: C = 55,65%. H = 3,46%.
$C_{33}H_{30}N_2J_2$ Berechnet: C = 55,95%. H = 4,24%.
Gefunden: C = 53,52%. H = 6,96%.

γ-Chlorchinaldindimethylsulfat-Anlagerungsprodukt.

1 Mol γ-Chlorchinaldin in etwas Alkohol gelöst wird mit 1,5—2 Mol Dimethylsulfat versetzt. Die Lösung wird hellrot; es bildet sich nebenbei etwas Farbstoff. Die über Nacht stehen gelassene Lösung scheidet 4-Chlorchinaldin-N-Methylmonomethylsulfat aus. Durch Zusatz von Äther drückt man den Rest aus. Zum Umkristallisieren löst man in Alkohol und scheidet mit Äther aus. Ausbeute 83,6%.

4-Chlor-2' methyl-2, 4'-dichinolylmethan-N-methylchlorid-N'-methyl.

1 Mol γ-Chlorchinaldin-N-methylmonomethylsulfat in wässriger Lösung wurde mit 2,5 Mol einer wässrigen Lösung von Natriumchlorid umgesetzt und mit Ammoniak versetzt. Es scheidet sich 4-Chlor-2' methyl-2, 4'-dichinolylmethan-N-methylchlorid-N'-methyl aus. Das Rohprodukt läßt sich aus viel Alkohol umkristallisieren. In Alkohol ist es mit rotvioletter Farbe löslich und kristallisiert erst nach längerem Stehen aus. Die getrocknete Substanz zeigt blauen Oberflächenglanz und kristallisiert in feinen Nadeln.

Analyse N: Einwage 0,1191 g.
7,6 ccm N bei 741 mm und 25°.
Berechnet: N = 7,29%.
Gefunden: N = 7,13%.

1 Mol Dimethylsulfatanlagerungsprodukt von γ-Chlorchinaldin mit 2 Mol Benzaldehyd im Paraffinbad wurde 5 Stunden lang auf 115—120° erhitzt. Das gelbe Reaktionsprodukt wurde mit wenig Alkohol umkristallisiert. In Alkohol ist es leicht löslich und schmilzt bei 183—186°.

Analyse von N: Einwage 0,1371 g.
4,1 ccm N bei 742 mm und 19,5°.

Berechnet: N = 3,41%. Gefunden: N = 3,40%.

1 Mol Dimethylsulfatanlagerungsprodukt von γ-Chlorchinaldin mit 1,5—2 Mol Benzaldehyd wird 5 Stunden lang auf 140° erhitzt. Erkaltetes, braungelbes, festes Produkt wird mit etwas Alkohol behandelt, damit überschüssiger Benzaldehyd entfernt

wird. Bei wiederholtem Aufkochen bekommt man einen ganz reinen Körper. Schmelzpunkt 252—253°.

Kristallisiert man den Körper aus Wasser um, so geht der Schmelzpunkt herunter. Nach dem Trocknen im Exsikkator steigt der Schmelzpunkt wieder.

Analyse von N: Einwage 0,1232 g.
3,8 ccm N bei 749 mm und 19°.
Berechnet: N = 3,57%. Gefunden: N = 3,55%.

γ-Aminochinaldin aus γ-Oxychinaldin.

I. 10 g γ-Oxychinaldin, 15 ccm 40% Ammoniumbisulfitlösung und 10 ccm 20% Ammoniaklösung wurden im Bombenrohr auf 100—120° 20 Stunden lang erhitzt. Es trat keine γ-Aminochinaldinbildung ein und es wurden die Ausgangsmaterialien zurückerhalten.

II. 5 g γ-Oxychinaldin, 15 ccm 40% Ammoniumbisulfitlösung und 10 ccm 20% Ammoniaklösung wurden 20 Stunden auf 150° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand aus Benzol umkristallisiert, wobei 2% Ausbeute an γ-Aminochinaldin erhalten wurde.

III. Bei 220° 20 Stunden lang erhitzte und nach Erkalten ausgeätherte Lösung hinterläßt nach Abdampfen des Äthers ein graues Pulver. Löst man dasselbe in heißem Benzol, so scheidet sich beim Erkalten ein Körper aus, der bei 95° schmilzt. Versetzt man das von dem Körper abfiltrierte Benzol mit Wasser, so scheidet sich ein Körper aus, der bei 175—180° schmilzt.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Günther Scheibe erlaube ich mir für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die vielseitige Unterstützung bei ihrer Ausführung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Wachtang Wladimir Otchmesuri, wurde am 1. August 1903 zu Tschiaturi (Georgien) als Sohn des ehemaligen Braunsteingrubenbesitzers Nikolaus Otchmesuri und seiner Ehefrau Katharina geb. Zereteli geboren. Ich besuchte das II. Knaben-Gymnasium in Kutais, welches ich 1921 mit dem Reifezeugnis verließ. 1921—1922 war ich als ordentlicher Studierender der Elektrotechnik an der Technischen Hochschule in Tiflis immatrikuliert. Im Sommer-Semester 1923 bezog ich die Universität Erlangen, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Im Juni 1926 bestand ich das erste und im November 1927 das zweite Verbandsexamen. Vorliegende Dissertation wurde im Winter-Semester 1927 angefangen und gegen Ende Sommer-Semester 1929 beendet.

Ich besitze die georgische Staatsangehörigkeit und bin griechisch-katholischer Konfession.